

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268331

(43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

H01B 1/12

(21)Application number : 03-050303

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1991

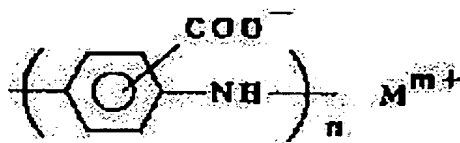
(72)Inventor : UEISHI KENTARO

(54) PRODUCTION OF SELF-DOPING CONDUCTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having self-doping properties and improved stability, etc., by oxidatively polymerizing (a salt of) 2-or 3-carboxyaniline and treating the product with a basic substance to produce a product comprising specified repeating units.

CONSTITUTION: (A salt of) 2-or 3-carboxyaniline (A) (e.g. anthranilic acid) is oxidatively polymerized in an aqueous medium in the presence of 2-10 equivalents, per equivalent of component A, of an oxidizing agent (e.g. ammonium persulfate), and the product is treated with a basic substance (e.g. sodium hydroxide) to obtain the title polymer comprising repeating units of the formula [wherein M is a proton, an alkali (alkaline earth) metal cation or an ammonium cation; and m is 1-2].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268331

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB	9285-4 J		
H 0 1 B 1/12	G	7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-50303

(22)出願日 平成3年(1991)2月25日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 上石 健太郎

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロ

ックス株式会社海老名事業所内

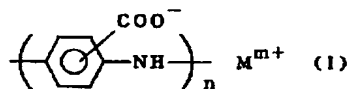
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 自己ドーピング機能を有する導電性重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来の製造方法よりも簡単で、高収率かつ安価に、高分子量の自己ドーピング機能を有する新規な導電体を製造する方法を提供する

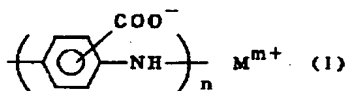
【構成】 下記式(1)で示される繰返し単位よりなる自己ドーピング機能を有する導電性重合体の製造方法であって、2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩を酸化重合し、次いで、塩基性物質で処理することにより製造する。



(式中、Mは、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表わし、mは1又は2である。) ポリアニリンが含有された水溶性かつ導電性のポリアニリン複合物であって、アニリンまたはその誘導体を、水溶性のアクリルモノマーの存在下で酸化重合することによって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩を酸化重合し、次いで、塩基性物質で処理することを特徴とする下記式(1)で示される繰返し単位よりなる自己ドーピング機能を有する導電性重合体の製造方法。



(式中、Mは、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表わし、mは1又は2である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自己ドーピング機能を有する導電性重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、プラスチック電極の電極材料、EMI材料、有機強磁性体材料、各種センサー等に有用な自己ドーピング機能を有する導電性重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来知られている導電性高分子物質は、一般に不溶不融のものであって、加工性に乏しいものであったが、近年、重合性複素環化合物、例えば長鎖のアルキル基、ケトン基、エーテル基等の置換基を有するチオフェン、ピロール或いはアニリン等より形成された有機溶剤に可溶性重合体が報告されている。しかしながら、これらの導電性重合体は、アクセプター又はドナーによるドーピング操作により、重合体を導電性にするものであるため、ドーピングおよび脱ドーピング操作が迅速に行えず、ドーピング効率が低いという問題があり、また、多段の反応工程を必要とするため、煩雑かつ収率が低いという問題を有している。また、ポリアニリンの場合は、空气中で安定であり、フィルム形成が可能であるが、導電性が $10^0 \sim 10^1 \text{ S/cm}$ 程度であって、ドーピング操作が必要である。これを改善する目的で、自己ドーピング機能を有する重合体も提案されており、例えば、特開平2-189333号および同2-247219号公報、J. Am. Chem. Soc., 109, 1858 (1987)等には、チオフェン誘導体より形成されたものが記載されている。

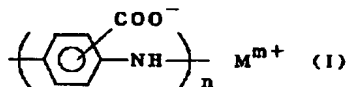
【0003】

【発明が解決しようとする課題】自己ドーピング機能を有する導電体は、ドーピングを行う必要がないなどの利点があるため、その開発が望まれているが、従来提案されているものは、製造工程が複雑で、収率が低かったり、加工性が劣ったり、長期安定性、電導性等の物性の点で未だ満足のいくものではなく、新規な材料の開発が望まれている。本発明は、この様な実情に鑑みてなされたものである。したがって、本発明の目的は、従来の自己ドーピング機能を有する重合体の製造方法の欠点を克

服し、従来の製造方法よりも簡単で、高収率かつ安価に、高分子量の自己ドーピング機能を有する新規な導電性重合体を製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、優れた長期安定性を有し、 π 共役系を有する電子伝導性とイオン伝導性をもち、極性の有機溶媒に可溶であり、高導電性フィルムの成形が可能な自己ドーピング機能を有する導電性重合体を製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の構成上の特徴は、下記式(1)で示される繰返し単位よりなる自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法であって、2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩を酸化重合させ、次いで塩基性物質で処理することを特徴とする。



(式中、Mは、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表わし、mは1又は2である。)

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における原料は、2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩が使用され、具体的には、アントラニル酸、3-アミノ安息香酸、アントラニル酸ナトリウム、3-アミノ安息香酸ナトリウム等があげられる。酸化重合は、2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩を、水性媒質中において酸化剤の存在下に反応させることによって実施される。酸化剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、塩化第2鉄等があげられ、その使用量は、原料に対して2~10倍当量の範囲が好ましい。酸化剤の使用量が2倍当量未満の場合には、重合がオリゴマー段階で停止し、高分子量の重合体が得られなくなる。

【0006】酸化重合によって得られた重合体は、上記式(1)におけるMが酸化剤の遷移金属イオンに変換されたものとなっているので、過剰の塩基性物質を作用させることによって置換させる。例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、アンモニアおよびトリエチルアミン、ピリジンなどの有機アミン類等を添加することによって、遷移金属イオンを対応するアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムカチオンに変換され、遷移金属は水酸化物となって沈殿する。次に、沈殿物を濾過によって除去し、濾液をカチオン型イオン交換樹脂(例えば、アンバーライトIR-120等)に通し、イオン交換を施す。それにより、式(1)におけるMがプロトンに変換されたものが得られる。さらに、液中に微量含まれている遷移金属イオンも捕獲されて除去される。処理後のポリマー水溶液を乾固することにより、式(1)における

3

Mがプロトンである自己ドーピング機能を有する高分子量の導電体が製造できる。また、プロトン型イオン交換樹脂処理後の水溶液を、目的とするアルカリ金属（例えば、Li、Na、K）イオン、アルカリ土類金属（例えば、Mg、Ca）イオン、またはアンモニウムイオンに交換したイオン交換樹脂に通した後、ポリマーの貧溶媒（例えば、メタノール、エタノールおよびアセトン等の有機溶媒）を用いて再沈殿処理し、析出した沈殿物を濾取することによって、式(I)におけるMがアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオンに変換された自己ドーピング機能を有する高分子量の導電体が製造される。

【0007】本発明によって製造される導電性重合体は、加圧成形によって所望の成形品を製造することが可能である。また、適当な極性用材に溶解し、キャスト成形体を得ることも可能である。

【0008】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳記するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1

水100mlに12N塩酸5mlを入れ、アントラニル酸3.43gを溶解させた。酸化剤溶液として過硫酸アンモニウム22.7g（モノマーに対して4当量）を水100mlに溶解し、これを窒素気流下、上記アントラニル酸溶液に添加した。室温で4日間攪拌し、得られた酸化重合体を濾別し、室温で減圧乾燥して、黒色粉末2.66gを得た（ $\eta_{inh}=0.2$ in NMP）。得られた粉末を乳鉢で十分粉碎した後、直径10mmのディスク状に加圧成形した。4端子法により、その電導度を測定したところ、 $1.78 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0009】実施例2

実施例1で用いたアントラニル酸の代わりに、m-アミ

4

ノ安息香酸を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い、酸化重合体1.42gを得た（ $\eta_{inh}=0.3$ in NMP）。加圧成形で得られたディスクの電導度は、 $5.31 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0010】実施例3

水100mlに、アントラニル酸ナトリウム4gを溶解させ、過硫酸アンモニウム22.7g（モノマーに対して4当量）を水100mlに溶解し、これを上記のアントラニル酸塩水溶液に添加した。室温で1日間反応させ、得られた酸化重合体を濾別し、室温で減圧乾燥して、黒色粉末2.54gを得た。この粉末を100mlの蒸留水に懸濁した後、0.1N-NaOH水溶液400mlを激しく攪拌しながら加えた。混合液の色は濃褐色に変化した。これをプロトンイオン交換樹脂に通し、濃縮乾固し、得られた残留物を少量の水に溶解し、30ミリモルのNaOHメタノール溶液により再沈殿させ、沈殿を濾別し、乾燥した。それにより1.21gのナトリウム型の自己ドーピング機能を有する重合体得られた（ $\eta_{inh}=0.1$ in NMP）。加圧成形で得られたディスクの電導度は、 $3.82 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0011】

【発明の効果】本発明によれば、自己ドーピング機能を有するポリアニリンを簡単な方法で高収率で得ることができる。また、得られた自己ドーピング機能を有するポリアニリンは、水溶性高分子の特徴を有し、 π 電子系を介する電子伝導性とイオン伝導性を有する導電性ポリマーであって、キャスト法により、暗青色の高導電性ポリマーフィルムとなる。更に、プラスチック電極の電極材料、EMI材料、有機強磁性材料、各種センサー等に適用することができる。